



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000143340 A**(43) Date of publication of application: **23.05.00**

(51) Int Cl **C04B 35/46**  
**G01L 1/16**  
**H01L 41/09**  
**H01L 41/187**

(21) Application number: **11167942**(22) Date of filing: **15.06.99**(30) Priority: **04.09.98 JP 10267359**(71) Applicant: **TDK CORP**

(72) Inventor: **HIROSE MASAKAZU**  
**TSUKADA GAKUO**  
**OKA HITOSHI**  
**MIYAUCHI TAIJI**  
**SUZUKI TOSHIYUKI**  
**ASAKURA YOSHITAKA**

**(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain lead free ceramics which are a bismuth layer compound containing Sr, Bi, Ti and Ln(lanthanoid) and further containing an  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  type crystal and having a high Curie point, a great mechanical quality factor and the atomic ratio of Sr and Ln in a specific relationship by including an Mn oxide.

**SOLUTION:** The atomic ratio of Sr to Ln is  $0 < \text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln}) < 0.5$ , preferably  $0.032\text{Ln}/(\text{Sr}+\text{Ln})20.3$ . The mechanical quality factor (Qm) is improved and the Qmax

is remarkably improved by adding an Mn oxide with an Ln oxide in combination. The content of the Mn oxide is preferably  $< 0.62 \text{ wt.}\%$ , more preferably  $20.43 \text{ wt.}\%$  expressed in terms of MnO. On the other hand, improving effects on the Qmax are especially high when the Mn oxide is contained in an amount of preferably  $\geq 0.02 \text{ wt.}\%$ , more preferably  $\geq 0.03 \text{ wt.}\%$  in order to manifest the combination effects with the Ln oxide. Thereby, stabilized oscillation and the oscillation at a low voltage can be carried out.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143340

(P2000-143340A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 0 4 B 35/46             |      | C 0 4 B 35/46 | J           |
| G 0 1 L 1/16              |      | G 0 1 L 1/16  | A           |
| H 0 1 L 41/09             |      | H 0 1 L 41/08 | C           |
| 41/187                    |      | 41/18         | 1 0 1 J     |

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

|              |                        |          |  |
|--------------|------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平11-167942           | (71) 出願人 | 000003067<br>ティーディーケイ株式会社<br>東京都中央区日本橋1丁目13番1号 |
| (22) 出願日     | 平成11年6月15日 (1999.6.15) | (72) 発明者 | 廣瀬 正和<br>東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平10-267359           | (72) 発明者 | 塚田 岳夫<br>東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内       |
| (32) 優先日     | 平成10年9月4日 (1998.9.4)   | (74) 代理人 | 100082865<br>弁理士 石井 陽一                         |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)               |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電セラミックス

(57) 【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、優れた圧電特性、特に、大きな機械的品質係数 ( $Q_m$ ) を有し、かつ、安定した発振および低電圧での発振が可能な圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 Sr、Bi、TiおよびLn (ランタノイド) を含有するビスマス層状化合物であり、 $SrBi_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$  型結晶を含み、原子比  $Ln/(Sr+Ln)$  が

$$0 < Ln / (Sr + Ln) < 0.5$$

であり、Mn酸化物を含有する圧電セラミックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sr、Bi、TiおよびLn（ランタノイド）を含有するピスマス層状化合物であり、 $\text{SrBi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 型結晶を含み、原子比Ln／（Sr+Ln）が

$$0 < \text{Ln} / (\text{Sr} + \text{Ln}) < 0.5$$

であり、Mn酸化物を含有する圧電セラミックス。

【請求項2】 Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.62重量%未満である請求項1の圧電セラミックス。

【請求項3】 Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.43重量%以下である請求項1の圧電セラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、高温圧力センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることによって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加することにより歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料である。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。

【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分は、正方晶系または菱面体晶系のPZT（ $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ 固溶体）系や、正方晶系のPT（ $\text{PbTiO}_3$ ）系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加することにより、様々な要求特性への対応がはかられている。例えば、直流的な使い方では大きな変位量が求められる位置調整用のアクチュエータなどには、機械的品質係数（ $Q_m$ ）が小さいかわりに圧電定数（ $d_{33}$ ）が大きいものが、また、超音波モータに用いられる超音波発生素子のような交流的な使い方をする用途には、圧電定数（ $d_{33}$ ）が小さいかわりに機械的品質係数（ $Q_m$ ）が大きいものが利用されている。

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、実用的な組成ではキュリー点が200～400℃程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまうため、高温で使用される用途、例えば原子炉制御用センサなどには、適用不可能である。また、これら鉛系圧電材料は、低温でも揮発性の極めて高い酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）を多量（60～70重量%程度）に含んでいるため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放出される酸化

鉛は回収可能であるが、工業製品として市場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状ではその殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出された場合、公害の原因となることは避けられない。

【0005】鉛を全く含有しない圧電材料としては、例えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造の $\text{BaTiO}_3$ がよく知られているが、これはキュリー点が120℃と低いため、実用的ではない。また、特開平9-100156号公報には、ペロブスカイト構造の $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{NaNbO}_3$ 固溶体が記載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超えるものは記載されておらず、やはり原子炉制御用センサ等の超高温用素子への適用は無理である。

【0006】キュリー点を500℃以上にできる圧電体としては、例えばピスマス層状化合物が知られている。しかし、鉛を全く含有しないピスマス層状化合物は、レゾネータに適用する場合に重要となる $Q_m$ および $Q_{\max}$ が小さいという問題がある。 $Q_m$ が小さくなってしまふのは、抗電界が大きく十分な分極ができないためと考えられる。 $Q_{\max}$ とは、位相角の最大値を $\theta_{\max}$ としたときの $\tan \theta_{\max}$ である。すなわち、Xをリアクタンス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振周波数との間における $Q (= |X|/R)$ の最大値である。 $Q_{\max}$ が大きいほど発振が安定し、また、低電圧での発振が可能となる。特開平6-305817号公報には、ピスマス層状化合物として $\text{Pb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ （ $0.3 \leq x \leq 0.75$ ）が記載されている。この組成では、キュリー温度が500℃以上となるが、本発明者らの実験によれば十分に大きな $Q_m$ および $Q_{\max}$ は得られず、また、鉛を含むという問題もある。また、特公昭54-32957号公報には、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ （ただし、 $0 < x < 1$ ）で示されるピスマス層状型構造を有する焼結体中に、Mn、Fe、Co、NiおよびCrの少なくとも1種を含有する強誘電性圧電磁器材料が記載されているが、この組成も鉛を含有する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を含まず、キュリー点が高く、優れた圧電特性、特に、大きな機械的品質係数（ $Q_m$ ）を有し、かつ、安定した発振および低電圧での発振が可能な圧電セラミックスを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記（1）～（3）の本発明により達成される。

（1） Sr、Bi、TiおよびLn（ランタノイド）を含有するピスマス層状化合物であり、 $\text{SrBi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 型結晶を含み、原子比Ln／（Sr+Ln）が

$$0 < \text{Ln} / (\text{Sr} + \text{Ln}) < 0.5$$

であり、Mn酸化物を含有する圧電セラミックス。

(2) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.62重量%未満である上記(1)の圧電セラミックス。

(3) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.43重量%以下である上記(1)の圧電セラミックス。

【0009】なお、上記特公昭54-32957号公報には、 $(Pb_{1-x}Sr_x)Bi,Ti,O_3$ で示されるピスマス層状型構造を有し、かつ、Mnを含有する強誘電性圧電磁器材料が記載されている。しかし、この磁器材料は、Pbを含む点およびランタノイドを含まない点で本発明とは異なる。

【0010】また、昭和51年3月に電子材料工業会から発行された「圧電セラミック材料の動向調査報告書」第18ページの表5にも、添加元素としてMnを含み得る $SrBi,Ti,O_3$ 材料が記載されている。しかし、ランタノイドを添加することは記載されていない。

【0011】本発明の圧電セラミックスでは、Mnとランタノイドとを共に含むことで、極めて大きな $Q_p$ が得られると共に、極めて大きな $Q_{max}$ が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の圧電セラミックスは、Sr、Bi、TiおよびLn（ランタノイド）を含有する複合酸化物であり、さらに、Mn酸化物を含有する。

【0013】本発明の圧電セラミックス中において、原子比 $Ln/(Sr+Ln)$ は、

$$0 < Ln / (Sr + Ln) < 0.5$$

である。Lnが含まれないと、 $Q_p$ および $Q_{max}$ を大きくすることができなくなる。一方、 $Ln/(Sr+Ln)$ が大きすぎても $Q_p$ および $Q_{max}$ が低くなってしまふ。Ln/(Sr+Ln)の好ましい範囲は、

$$0.03 \leq Ln / (Sr + Ln) \leq 0.3$$

である。

【0014】Lnとしては、La、Ce、Er、Nd、Sm、Eu、Gd、DyおよびHoの少なくとも1種が好ましい。

【0015】Mn酸化物は、Ln酸化物と複合添加することにより、 $Q_p$ を向上させると共に $Q_{max}$ を著しく向上させる。前述したように、 $Q_{max}$ が大きいほど発振が安定するので、本発明の圧電セラミックスは、発振の安定性が良好である。Mn酸化物の含有量が多すぎると、絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62重量%未満、より好ましくは0.60重量%以下、さらに好ましくは0.43重量%以下とする。一方、Ln酸化物との複合添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02重量%以上含有されることが好ましく、0.03重量%以上含有される場合、特に $Q_{max}$ 向上効果が高くなる。

【0016】本発明の圧電セラミックスは、ピスマス層状化合物である $SrBi,Ti,O_3$ 型結晶を含み、実質的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完

全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。この圧電セラミックス中において、Lnは $SrBi,Ti,O_3$ 型結晶のSrサイトを主に置換していると考えられるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、また、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0017】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に $(Sr_{1-x}Ln_x)Bi,Ti,O_3$ にMnOが付加されたものとすればよいが、これから偏倚していてもよい。例えば、Tiに対するSr+Lnの比率や、Tiに対するBiの比率が、化学量論組成から±5%程度ずれていてもよい。また、酸素量も、金属元素の価数や酸素欠陥などに依じて変化し得る。

【0018】また、本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてBa、Ca、Pbなどが含有されていてもよいが、これらの合計含有量は、BaO、CaO、PbOなどの酸化物に換算して全体の0.5重量%以下であることが好ましい。これらの元素の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPbが含まれないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0019】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0020】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも450℃以上とすることができ、500℃以上とすることも容易である。また、 $Q_p$ を、4.5MHz付近において少なくとも2000以上にでき、3000以上とすることも容易である。

【0021】本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。

【0022】次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

【0023】まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $SrCO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MnO_2$ 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

【0024】次いで、800~1000℃程度で1~3時間程度仮焼し、得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉碎する。

【0025】湿式粉碎後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量（4~8重量%程度）添加し、1~4t/cm<sup>2</sup>程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0026】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は、好ましくは1200～1350℃の範囲から選択し、焼成時間は、好ましくは1～5時間程度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中に行ってもよい。

【0027】

【実施例】実施例1

以下の手順で、表1に示す圧電セラミックスサンプルを作製した。

【0028】出発原料として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ の各粉末を、最終組成が $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ （ $x$ は表1に示す値）+ $\text{MnO}$ （含有量は表1に示す値）となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより10時間湿式混合した。

【0029】次いで、混合物を十分に乾燥し、プレス成形した後、800～900℃で2時間仮焼した。得られた仮焼物をボールミルで粉砕した後、乾燥し、バインダ（ポリビニルアルコール）を加えて造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス成形機を用いて2000～3000 kgf/cm<sup>2</sup>の荷重を加え、平面寸法20mm×20mm、厚さ約1.5mmの薄板状に成形した。得られた成形体に熱処理を施してバインダを揮発させた後、1200～1350℃で2～4時間焼成した。得られた焼結体を厚さ約0.5mmとなるまで研磨し、さらに、平面寸法が6mm×6mmとなるように切断した後、両面に平面寸法5mm×5mm

\*mmの銀電極を形成した。次いで、200～250℃のシリコンオイルバス中で5～15MW/mの電界を1～10分間印加して分極処理を施し、特性測定用サンプルとした。

【0030】各サンプルについて、ヒューレットパッカード社製LCRメータHP4394Aと電気炉を用いてキュリー点の測定を行った。また、ラディアントテクノロジー社製RT-6000HVSを用いてD-Eヒステリシスを測定し、250℃における抗電界を求めた。また、ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザHP4194Aによる測定を行い、共振反共振法を利用して厚み縦方向電気機械結合係数（ $k_t$ ）および機械的品質係数（ $Q_m$ ）を求め、また、厚み縦振動の基本波モードで $Q_{\max}$ を求めた。なお、 $k_t$ および $Q_m$ は、下記式により算出し、 $Q_{\max}$ は前記した $Q = |X|/R$ により求めた。

【0031】

【数1】

$$k_t^2 = (\pi/2) \times (fr/fa) \times \tan\{(\pi/2) \times (\Delta f/fa)\}$$

$fr$ : 共振周波数、 $fa$ : 反共振周波数、 $\Delta f$ :  $fa - fr$

$$Q_m = 1/(2\pi fr R_0 C_p \times (1 - fr/fa)^2)$$

$R_0$ : 共振抵抗、 $C_p$ : 1kHzにおける静電容量

【0032】

【表1】

| サンプル<br>No. | Ln | x   | MnO<br>(重量%) | キュリー点<br>(℃) | 抗電界<br>(MV/m) | $Q_m$ | $Q_{\max}$ | $k_t$<br>(%) |
|-------------|----|-----|--------------|--------------|---------------|-------|------------|--------------|
| 1 (比較)      | —  | —   | —            | 522          | 3.30          | 1822  | 32.6       | 19.16        |
| 2           | La | 0.1 | 0.31         | 517          | 3.72          | 3388  | 62.7       | 21.13        |

【0033】表1から、 $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ において、Srの一部をLnで置換し、さらにMn酸化物を含有させることにより、 $Q_m$ が向上し、また、 $Q_{\max}$ が著しく向上することがわかる。そして、Ln置換およびMn添加を行っても、キュリー点の低下はほとんど認められない。

【0034】なお、表1に示す各サンプルの共振周波数は、4.5MHz付近であった。

【0035】図1に、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ +MnO（0.31重量%）からなる焼結体において $x$ を変化させたときの粉末X線回折の解析結果を示す。同

図には、ピーク同定結果も示してある。図1から、Laを添加した場合にも $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ 型結晶の単一相となっていることがわかる。

【0036】実施例2

Lnの種類、Ln添加量およびMnO含有量を表2に示すものとしたほかは実施例1と同様にして、圧電セラミックスサンプルを作製した。これらのサンプルについて、実施例1と同様にして $k_t$ 、 $Q_m$ および $Q_{\max}$ を測定した。結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

| サンプル<br>No. | Ln | x    | MnO<br>(重量%) | $Q_p$ | $Q_{max}$ | $k_1$<br>(%) |
|-------------|----|------|--------------|-------|-----------|--------------|
| 3           | La | 0.1  | 0.02         | 2993  | 83.0      | 18.40        |
| 4           | La | 0.1  | 0.43         | 2300  | 69.6      | 20.94        |
| 5 (比較)      | La | 0.1  | 0.62*        | —     | 分極不可      | —            |
| 6           | La | 0.05 | 0.31         | 2552  | 48.9      | 20.59        |
| 7           | La | 0.15 | 0.31         | 3636  | 62.6      | 19.96        |
| 8           | Ce | 0.1  | 0.31         | 4214  | 63.6      | 19.57        |
| 9           | Sm | 0.1  | 0.31         | 3305  | 52.1      | 19.99        |
| 10          | Gd | 0.1  | 0.31         | 4462  | 61.5      | 19.72        |
| 11          | Dy | 0.1  | 0.31         | 4865  | 55.8      | 17.47        |
| 12          | Ho | 0.1  | 0.31         | 7794  | 53.1      | 17.37        |
| 13          | Er | 0.1  | 0.31         | 8352  | 44.8      | 16.55        |

\*: 限定範囲外

【0038】表2から、MnO含有量を本発明で限定する範囲内において変化させた場合でも、また、LnとしてLa以外のランタノイドを用いた場合でも、本発明の効果が実現することがわかる。

【0039】表2に示す本発明サンプルでは、いずれもキュリー点が450℃以上と十分に高かった。

【0040】表2に示す各サンプルの共振周波数は、4.5MHz付近であった。

【0041】なお、Lnで置換したサンプルとLnで置換しないサンプルとについて、断面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、比較を行ったところ、Ln置換により空孔が減少し、焼結体が緻密化していることが確認され \*

た。また、断面をエッチングした後の観察から、いずれのサンプルでも結晶粒が紡錘状ないし針状であることが確認された。

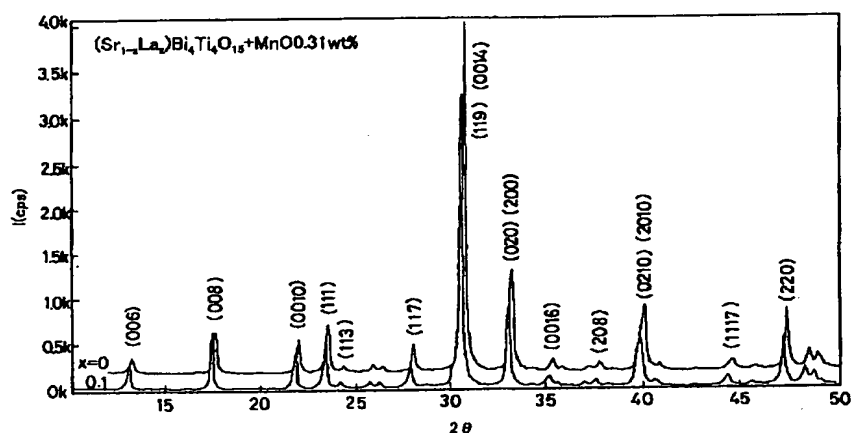
【0042】

【発明の効果】本発明によれば、鉛を含まず、キュリー点が高く、機械的品質係数が大きく、安定した発振および低電圧での発振が可能で、かつ、高密度の圧電セラミックスが実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{15} + \text{MnO}$ からなる焼結体において、xを変化させたときの粉末X線回折の解析結果を示すチャートである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡 均  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 宮内 泰治  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 鈴木 利幸  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 朝倉 義登  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ  
ーディーケイ株式会社内